



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 19 687 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 102 19 687.7
⑳ Anmeldetag: 2. 5. 2002
㉑ Offenlegungstag: 13. 11. 2003

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/68
C 09 D 5/02
C 09 D 175/06
C 09 J 5/02
B 32 B 7/12
C 08 J 7/16

DE 102 19 687 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Licht, Ulrike, Dr., 68309 Mannheim, DE; Binder,
Horst, 68623 Lampertheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Wässrige Dispersionen aus einem Polyurethan(I) und einem epoxidgruppenhaltigen Polymerisat (II)

⑤⑦ Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (I),
aufgebaut aus

a) Diisocyanaten,

b) Diolen, von denen

b₁) 10 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
Dirole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufwei-
sen und

b₂) 0 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
Dirole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol auf-
weisen,

c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Mono-
mere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenig-
stens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Grup-
pe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Grup-
pe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wo-
durch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane be-
wirkt wird,

d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis
(c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reakti-
ven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydro-
xylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder
Isocyanatgruppen handelt und

e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) ver-
schiedensten einwertigen Verbindungen mit einer reakti-
ven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydro-
xylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe
oder eine Isocyanatgruppe handelt,
und ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf der
Basis epoxidgruppenhaltiger (Meth)acrylate (f) sowie ge-
gebenenfalls nichtfunktioneller Ester der Acrylsäure bzw.
Methacrylsäure als weitere Monomere (g) und gegebe-

nenfalls mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare
ethylenisch ungesättigte Verbindungen als ...

DE 102 19 687 A 1

DE 102 19 687 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (I), aufgebaut aus

- 5 a) Diisocyanaten,
b) Diolen, von denen
b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
10 b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
15 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,

20 und ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf der Basis epoxidgruppenhaltiger (Meth)acrylate (f) sowie gegebenenfalls nichtfunktioneller Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als weitere Monomere (g) und gegebenenfalls mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen als zusätzliche Monomere (h).

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen, Verfahren zur Beschichtung, Verklebung und Imprägnierung von Gegenständen aus unterschiedlichen Materialien mit diesen Dispersionen, die mit diesen Dispersionen beschichteten, verklebten und imprägnierten Gegenstände, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als hydrolysefeste Beschichtungsmaterialien.

[0003] Die Verwendung von wässrigen Dispersionen, die Polyurethane enthalten (kurz: PUR-Dispersionen) zur Beschichtung von Substraten wie Metall, Kunststoff, Papier, Holz, Textil oder Leder ist seit langem bekannt (EP-A 595149).

[0004] In der EP-A 259 679 werden Abmischungen von Dispersionen auf Basis von Polyurethanen mit natürlichen oder synthetischen Harzen, z. B. Phenol- oder Ketonharzen offenbart. Die dabei verwendeten Polyurethane weisen chemisch eingebaute Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen auf. Bei deren Herstellung werden anionische bzw. potentiell anionische Aufbaukomponenten wie Carboxylatgruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Dirole, ein Gemisch von mindestens zwei aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten und ausgewählte Polyesterdirole eingesetzt. Es wird empfohlen, diese Dispersionen als Klebstoffe zu verwenden.

[0005] Aus der DE-A 40 24 567 und der DE-A 39 03 538 sind emulgatorfreie Dispersionen für die Verwendung als Klebstoff bekannt, welche ein Polyurethan und weitere Polymere, z. B. ein Phenol-Formaldehydharz, zur Verbesserung der Haftungseigenschaften enthalten. Nach den in der DE-A 39 03 538 beschriebenen Verfahren wird das Polyurethan in einem niedrigsiedenden, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel hergestellt, anschließend das die Haftung verbessernde Polymer zugesetzt und erst danach das erhaltene Gemisch in Wasser dispergiert. Auf diese Weise werden stabile wässrige Dispersionen erhalten, in denen sich das zugesetzte Polymer mutmaßlich im Innern der Dispersionsteilchen befindet und von einer stabilisierenden Polyurethanschicht umhüllt wird. Insbesondere weisen diese Dispersionen bei der Verwendung als Klebstoffe eine gute Anfangshaftfestigkeit auf. Unbefriedigend ist aber die Lagerstabilität dieser Dispersionen.

[0006] Gegenstand der EP-A 542072 und der EP-A 542073 sind wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, welche u. a. Epoxidharze enthalten können. Dabei handelt es sich um Epoxidharze aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit jeweils zwei endständigen Epoxidgruppen pro Molekül, welche u. a. als Kontaktkleber eingesetzt werden. Dabei erfüllt das Epoxidharz die Funktion eines sogenannten Tackifierharzes. Liegt der Anteil an Epoxidharzen aus Bisphenol A bei mehr als 50%, so tritt darüber hinaus eine Versprödung der Filme ein. Nachteilig an den dort beschriebenen wässrigen Dispersionen ist aber auch, daß bei Zusatz von Vernetzungsmitteln wie beispielsweise Polyaminen, die Lagerstabilität der wässrigen Dispersionen beeinträchtigt werden kann. Weiterhin ist es wünschenswert, wenn bei einer Verfilmung derartiger Dispersionen die entstehenden Filme in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und daß auch bei hohen Epoxidanteilen noch flexible Filme erhalten werden.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und neue stabile Dispersionen bereitzustellen, welche auch in Anwesenheit von Vernetzern lagerstabil sind und bei ihrer Verfilmung in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

[0008] Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung gefunden. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Beschichtung, Verklebung und Imprägnierung von Gegenständen entwickelt. Darüber hinaus erstreckt sich die vorliegende Erfindung auch auf die so beschichteten, verklebten oder imprägnierten Gegenstände sowie auf die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als Beschichtungsmaterialien.

[0009] Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen u. a. ein Polyurethan (I) sowie ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf.

[0010] Die verwendeten Polyurethane (I) leiten sich neben anderen Monomeren aus Diisocyanaten a), ab, wobei vorzugsweise solche Diisocyanate a) verwendet werden, die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzt werden.

[0011] Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), p-Xylylen-diisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

[0012] Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

[0013] Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

[0014] Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretidiongruppen oder Carbodiimidgruppen tragen.

[0015] Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diöle (b) vornehmlich höhermolekulare Diöle (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

[0016] Bei den Diölen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyöle, die z. B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

[0017] Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

[0018] Ferner kommen auch Polycarbonat-Diöle, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

[0019] Geeignet sind auch Polyesterdiöle auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiöle oder Polyetherdiöle können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

[0020] Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiöle in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 1,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500. Daneben können auch Mischungen aus Polyesterdiölen und Polyetherdiölen als Monomere (b1) eingesetzt werden.

[0021] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B. α,ω -Dihydroxypolybutadien, α,ω -Dihydroxypolymethacrylester oder α,ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

[0022] Die Polyole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

[0023] Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane (I) lassen sich erhöhen, wenn als Diöle (b) neben den Diölen (b1) noch niedermolekulare Diöle (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

[0024] Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei Diöle mit 2 bis 12 C-Atomen, unverzweigte Diöle mit 2 bis 12 C-

Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.
 [0025] Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Monomeren (b2) 0,1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

- 5 [0026] Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane (I) zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (d) auch aus von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedenen Monomeren (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als

- 10 [0027] Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis

- 15 300 mmol/kg beträgt.

[0028] Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

- [0029] Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

- 20 [0030] Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind Polyethylenoxid-diole, Polyethylenoxid-monooole sowie die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die eine endständig vereterten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US-A 3 905 929 und US-A 3 920 598 angegeben.

- 25 [0031] Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

- [0032] Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also

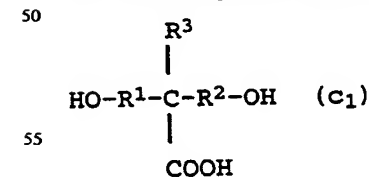
- 30 z. B. Carbonsäuregruppen oder tertiäre Aminogruppen.

[0033] (Potentiell) ionische Monomere (c) sind z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 311-313 und beispielsweise in der DE-A 14 95 745 ausführlich beschrieben.

- [0034] Als (potentiell) kationische Monomere (c) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z. B. Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht.

- 40 [0035] Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze überführt.

- 45 [0036] Als Monomere mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (c₁)



in welcher R¹ und R² für eine C₁- bis C₄-Alkandiyl-Einheit und R³ für eine C₁- bis C₄-Alkyl-Einheit steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

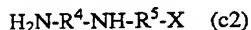
- 60 [0037] Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

- [0038] Ansonsten geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Diole (b1) geeignet.

- 65 [0039] Als Monomere (c) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysoin, β-Alanin oder die in der DE-A 20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-unge-

sättigte Carbon- oder Sulfonsäuren in Betracht.

[0040] Solche Verbindungen gehorchen beispielsweise der Formel (c₂)



in der

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für eine C₁- bis C₆-Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen und X für COOH oder SO₃H stehen.

[0041] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (c₂) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.

[0042] Weiterhin bevorzugt sind die Addukte der oben genannten aliphatischen diprimären Diamine an 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wie sie z. B. in der DE Patentschrift 19 54 090 beschrieben sind. Ebenfalls gut geeignete Monomere c) sind Addukte von aliphatischen Diaminen, beispielsweise Ethylendiamin, oder aber Propylendiamin an Acrylate oder Methacrylate der Alkalimetalle, insbesondere von Natrium.

[0043] Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Sulfonat- oder Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

[0044] Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans (I) sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nichtphenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

[0045] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

[0046] Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

[0047] Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Prepolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.

[0048] Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethyl ethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

[0049] Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z. B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z. B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Prepolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

[0050] Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin (IPDA) und Diethylentriamin (DETA).

[0051] Die Polyurethane (I) enthalten bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 4 bis 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (d) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (d).

[0052] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

[0053] Für den gleichen Zweck können auch als Monomere (d) höher als zweiwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethylen-diisocyanats.

[0054] Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprime und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

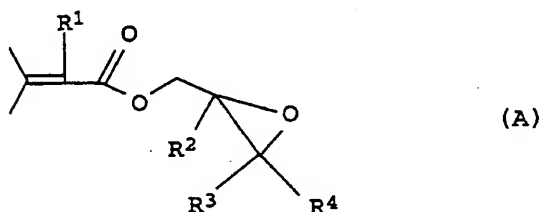
[0055] Überzüge mit einem besonders guten Eigenschaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Monomere (a) im wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate oder TMXDI und als Monomer (b1) im wesentlichen nur Polyesterdiole, aufgebaut aus den genannten aliphatischen Diolen und Disäuren, eingesetzt werden.

DE 102 19 687 A 1

- [0056] Diese Monomerkombination wird in hervorragender Weise ergänzt als Komponente (c) durch Diaminosäure-Salze; ganz besonders durch die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure, die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure bzw. ihre entsprechenden Alkalisalze, wobei die Na-Salze am besten geeignet sind, sowie durch die Dimethylolpropionsäure oder durch das Addukt von Ethylendiamin an Alkaliacrylate.
- 5 [0057] Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.
- [0058] Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit
- 10 A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und
B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können
- 15 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.
- [0059] Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.
- 20 [0060] Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des im den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen vorliegenden Polyurethans (I) kann bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 70 bis 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck erfolgen.
- [0061] Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 20 Stunden, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 10 Stunden. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine
- 25 Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren beeinflusst wird.
- [0062] Die Umsetzung, d. h. die Polyaddition der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) zur Herstellung der Polyurethane (I) kann mit Hilfe von organischen oder von organometallischen Verbindungen katalysiert werden. Geeignete organometallische Verbindungen sind u. a. Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazobicyclo-(2,2,2)-octan.
- Geeignete Katalysatoren der Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) sind auch Salze des
- 30 Caesiums, insbesondere Caesiumcarboxylate wie zum Beispiel das Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat oder das 2-Ethylhexanoat des Caesiums.
- [0063] Als Polymerisationsapparate zur Durchführung der Polyaddition, d. h. der Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.
- 35 [0064] Bevorzugte Lösungsmittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Monomeren.
- [0065] Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:
Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (c) ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis
- 40 sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.
- [0066] Das "Prepolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausgereagtes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Prepolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A : B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Prepolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion der
- 45 Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Aminogruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Prepolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.
- [0067] Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans (I) ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der
- 50 größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% auf und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.
- [0068] Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf der Basis epoxidgruppenhaltiger (Meth)acrylate (f), sowie gegebenenfalls nichtfunktioneller Ester der Acrylsäure
- 55 bzw. Methacrylsäure als weitere Monomere (g) und gegebenenfalls mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen als zusätzliche Monomere (h).
- [0069] Bevorzugt handelt es sich bei dem epoxidgruppenhaltigen Polymerisat (II) um ein Copolymerisat, welches aus epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylaten (f) und aus nichtfunktionellen Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure (g) aufgebaut ist.
- 60 [0070] Vorzugsweise werden solche epoxidgruppenhaltige Polymerisate (II) als Bestandteile der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen eingesetzt, welche ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 g/mol bis 15000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 8000 g/mol und besonders bevorzugt von 500 bis 6000 g/mol aufweisen. Es empfiehlt sich, daß die eingesetzten epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) eine Epoxidfunktionalität von mindestens zwei aufweisen. Bei höheren Molekulargewichten oberhalb von 15000 g/mol sind die epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) sind durch
- 65 [0071] Die in der erfindungsgemäßen Dispersion vorliegenden epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) sind durch Polymerisation der epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylate (f) mit sich selbst oder aber mit nichtfunktionellen Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure als weitere Monomere (g) zugänglich. Gegebenenfalls können darüber hinaus weitere mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen als zusätzliche Monomere

(h) miteinander polymerisiert werden, wodurch letztlich Terpolymere entstehen.

[0072] Geeignete epoxidgruppenhaltige (Meth)acrylate (Monomere f) weisen u. a. folgende Struktur auf (Formel A):



wobei R¹ für H, CH₃, R² für H, (C₁-C₄)-Alkyl, R³ für H, (C₁-C₄)-Alkyl und R⁴ für H, (C₁-C₄)-Alkyl steht.

[0073] Besonders bevorzugte Monomere (f) sind u. a. Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat.

[0074] Als geeignete nichtfunktionelle Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure als Monomere (g) wären u. a. zu nennen: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethyl-hexyl-, Isodecyl-, Decyl-, Cyclohexyl-, tert-Butylcyclohexyl-, Norbornyl- oder Isobornyl(meth)acrylat.

[0075] Als mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen (Monomere h) kommen u. a. aliphatische, ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Frage, beispielsweise Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobutylen, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en. Weiterhin sind hierbei zu nennen Cyclohexen, Acrylnitril, Vinylhalogenide oder aber Vinylamid.

[0076] Darüber hinaus eignen sich als Monomere (h) auch vinylaromatische Verbindungen wie u. a. Styrol, alpha-Methylstyrol, Ethylstyrol, Propylstyrol, Butylstyrol oder halogenierte Alkylstyrole, beispielsweise chlorierte Alkylstyrole wie 4-Chlormethylstyrol.

[0077] Als Monomere (h) kommen weiterhin u. a. Vinylether in Frage, so u. a. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylisobutylether, Vinyloctadecylether und Phenylvinylether.

[0078] Weitere Monomere (h) sind u. a. Vinylidenhalogenide wie Vinylidenchlorid oder Vinylidenfluorid, oder aber Vinylpyrrolidon, Vinylcoprolacton oder Vinylcarbazol.

[0079] Falls es sich bei dem epoxidgruppenhaltigen Polymerisat (II) nicht um Homopolymerisate des Monomeren (f) handelt, sondern um Copolymerisate der Monomere (f) und (g), so werden die epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylate (f) üblicherweise in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der beiden Monomere (f) und (g), eingesetzt.

[0080] Soweit es sich bei dem epoxidgruppenhaltigen Polymerisat (II) um ein Terpolymerisat aus den Monomeren (f), (g) und (h) handelt, so sollte der Anteil der epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylate (f), bezogen auf die Summe der Monomere (f), (g) und (h), bei 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise bei 3 bis 50 Gew.-% liegen, wobei der verbleibende Rest dann sich auf die beiden anderen Monomere (g) und (h) bezieht.

[0081] Die Herstellung des epoxidgruppenhaltigen Polymerisats erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation der Monomeren (f), sowie gegebenenfalls (g) und (h). Hierbei kann die radikalische Polymerisation durch alle bekannten Radikalstarter wie zum Beispiel Peroxide wie Di-tert.-Amylperoxid oder Amylperoxid, oder aber tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan, oder durch sogenannte C-C-Starter wie 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan oder 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan initiiert werden. Falls das Monomerengemisch geeignete Monomere wie zum Beispiel Styrol enthält, kann man die radikalische Polymerisation auch thermisch oder durch Strahlung initiieren.

[0082] Die Polymerisation zur Herstellung der epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) kann in üblichen Reaktoren wie beispielsweise in kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Kesseln (EP-A 68024), in Ringspaltreaktoren (DE-A 42 03 277), in wirbelerzeugenden Reaktoren wie beispielsweise Tylorreaktoren (DE-A 198 28 742), in Rohrreaktoren, Mischern oder in Reaktionsextrudern sowie in Kombinationen dieser Reaktoren durchgeführt werden.

[0083] Bevorzugt wird die Polymerisation in Ringspaltreaktoren ausgeführt.

[0084] Diese Reaktoren bestehen aus einer äußeren Reaktorwand und einem konzentrisch angeordneten Rotor. Bei diesen Reaktoren wird in dem Spalt in geringen Schichten polymerisiert. Die Spaltbreite zwischen dem Rotor und der äußeren Reaktorwand beträgt üblicherweise 2 mm bis 10 cm, vorzugsweise 6 mm bis 4 cm. Der Rotor kann dabei zylindrisch oder konisch geformt sein. Ebenfalls kann der Außenmantel zylindrische oder eine konische Form aufweisen. Es werden Prozessbedingungen gewählt, die in der DE-A 42 03 277 beschrieben werden.

[0085] Die Polymerisation kann in Anwesenheit von üblichen Polymerisationsreglern durchgeführt werden. Es kann sich aber auch empfehlen, ohne die Mitverwendung derartiger Polymerisationsregler zu arbeiten, um auf diese Weise zu epoxidgruppenhaltigen Polymerisaten (II) mit möglichst geringen Verunreinigungen zu kommen.

[0086] Die Polymerisationsreaktion zur Herstellung der epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 100°C, insbesondere oberhalb von 160°C in Abwesenheit von Polymerisationsreglern und mit möglichst geringen Initiatorkonzentrationen.

[0087] Weiterhin können die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen noch geeignete Vernetzer enthalten. Hierfür eignen sich vor allem u. a. Aminoverbindungen mit einer Funktionalität von mindestens zwei und einer Wasserlöslichkeit von mehr als 1 g pro Liter, insbesondere wasserlösliche Polyamine. Günstig sind hierbei insbesondere Ethylendiamin, Diethylentriamin, Isophorondiamin oder Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugt sind auch höhermolekulare Polyamine beispielsweise der Firma Huntsman (Jeffamine® D und T) oder Etherdiamine der BASF Aktiengesellschaft. Derartige aminische Vernetzer werden, bezogen auf die äquivalente Menge an Epoxid, in einer Menge eingesetzt, die einem Verhältnis Epoxid/Vernetzer von 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1 entspricht. Weitere geeignete Vernetzer sind u. a. di- oder multifunktionelle Isocyanate, Aziridine, Carbodiimide oder Carbonsäuren.

DE 102 19 687 A 1

- [0088] In den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen liegen die Feststoffkomponenten, das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) in einem solchen Verhältnis vor, daß 1 bis 99 Gew.-% des Feststoffgehalts auf das Polyurethan (I) und 1 bis 99 Gew.-% des Feststoffgehalts auf das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) entfallen.
- [0089] Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden vorzugsweise nach einem Verfahren hergestellt, bei dem zunächst getrennt voneinander das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) jeweils durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) bzw. durch Polymerisation der Monomere f) sowie gegebenenfalls g) und h) hergestellt werden und anschließend das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) zusammen im Wasser bei Temperaturen von 1 bis 100°C dispergiert werden. Bevorzugt werden das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) bei Temperaturen von 20 bis 50°C in Wasser dispergiert.
- [0090] Die epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) können u. a. als Schmelze, Flüssigkeit oder als Lösung dem Polyurethan (I) zugesetzt und codispersiert werden, so daß sie im Inneren der Emulsionsteilchen vorliegen.
- [0091] Sollten zum Aufbau der Polyurethane (I) primäre oder sekundäre Amine verwendet werden, so sind diese bevorzugt vor der Zugabe des epoxidgruppenhaltigen Polymerisats (II) einzusetzen. Die Aminoverbindungen zur latenten Härtung der epoxidgruppenhaltigen Polymerisate (II) werden bevorzugt nach Fertigstellung der Dispersion zugegeben.
- [0092] Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können auch mit anderen Dispersionen gemischt werden, wodurch verschiedenartige lagerstabile Dispersionen entstehen. Hierfür eignen sich insbesondere solche Dispersionen, welche mit epoxidreaktiven Gruppen ausgestattet sind.
- [0093] Die erfindungsgemäßen, wässrigen Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹).
- [0094] Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind, wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten und weitere z. B. in der DE-A 39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan (I) oder dem Prepolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden.
- [0095] Die erfindungsgemäßen, wässrigen Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.
- [0096] Die erfindungsgemäßen, wässrigen Dispersionen eignen sich zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, indem man sie nach den allgemein üblichen Verfahren, also z. B. durch Sprühen oder Rakeln in Form eines Films auf diese Gegenstände aufträgt und die Dispersion trocknet. Vorzugsweise wird dabei der Film auf Temperaturen von 50 bis 150°C erhitzt.
- [0097] Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier, Leder oder Holz lassen sich ebenfalls mit anderen Gegenständen, vorzugsweise den vorgenannten Gegenständen, verkleben, indem man die erfindungsgemäße wässrige Dispersion in Form eines Films auf einem dieser Gegenstände aufträgt und ihn vor oder nach dem Trocknen des Films mit einem anderen Gegenstand zusammenfügt. Vorzugsweise wird dabei der Film auf Temperaturen von 50 bis 150°C erhitzt.
- [0098] Gegenstände aus Textil, Leder oder Papier lassen sich mit den erfindungsgemäßen Dispersionen imprägnieren, indem man diese Gegenstände mit der wässrigen Dispersion tränkt und anschließend trocknet. Es empfiehlt sich dabei, die Gegenstände bei der Imprägnierung auf 30 bis 150°C zu erwärmen.
- [0099] Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich u. a. durch eine hohe Lagerstabilität aus, sind leicht härtbar und nach ihrer Verfilmung mit üblichen Vernetzern in üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren zu ihrer Herstellung ist leicht und ohne großen Aufwand durchzuführen. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen eignen sich insbesondere zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz.

Experimenteller Teil

I. Herstellung des epoxidgruppenhaltigen Polymerisats (II)

Beispiel A

Herstellung von Poly(butylacrylat-co-glycidylmethacrylat) im Druckkessel

- [0100] Der Versuch wurde in einem ölbeheizten 6 Liter Druckkessel, ausgestattet mit Zulaufdosierung, Thermometer und Druckfühler durchgeführt. Dieser Druckkessel ist für 20 bar und 300°C ausgelegt.
- [0101] Der Monomer-/Lösungsmittel- bzw. Initiatorzulauf erfolgte dabei getrennt mittels zweier Pumpen. Das Lösungsmittel wurde im Kessel vorgelegt. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurde auf die gewünschte Polymerisationstemperatur aufgeheizt und die Einsatzstoffe innerhalb einer Stunde zudosiert. Nach der Polymerisation wurde 1 Stunde nachgerührt, auf ca. 60°C abgekühlt.
- [0102] Die weitere Aufarbeitung der Polymerlösung erfolgte im Dünnschichtverdampfer bei ca. 180°C und einem Druck von ca. 20 mbar.
- [0103] Nach der o. g. Vorschrift wurde eine Mischung aus 20% Glycidylmethacrylat und 80% n-Butylacrylat bei 190°C polymerisiert. Es wurden innerhalb einer Stunde 3000 g Monomermischung und 60 g des Initiators Di-tert.-Amylperoxid in 200 g Xylol zudosiert.
- [0104] Nach der Entgasung im Dünnschichtverdampfer resultierte ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:
Molekulargewicht (Mn) = 1600 g/mol
Polydispersität = 2.05

Epoxidwert: 0.1381
 Viskosität bei 20°C: 6 Pas · s

Beispiel B

Herstellung von Poly(butylacrylat-co-glycidylmethacrylat) im Ringspaltreaktor

[0105] Eine Monomermischung aus 20% Glycidylmethacrylat und 80% n-Butylacrylat wurde in einem Vorratsbehälter homogen vermischt. Unmittelbar vor Einleiten dieser Mischung in einem Dünnschichtreaktor mit Produktrückführungsleitung wurde der Initiator (2% Amylperoxid bezogen auf Polymer) mittels einer Pumpe zu der Reaktionsmischung gegeben und in einem nachgeschalteten Sulzermischer miteinander vermischt.

[0106] Der Durchsatz der Reaktionsmischung während der Polymerisation betrug 13 kg/Stunde, die Polymerisationstemperatur 190°C, das Rückführungsverhältnis 20, der Polymerisationsdruck 10 bar. Nach der anschließenden Entgasung wurde ein Polymer mit folgenden Eigenschaften erhalten.

Molekulargewicht (M_n) = 1800 g/mol

Polydispersität = 2,25

Epoxidwert: 0.1365

Viskosität bei 20°C: 8 Pas · s

II. Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion

Abkürzungen

OHZ: OH-Zahl (Anzahl der OH-Gruppen im Polyesterdiol)

DMPA: Dimethylolpropionsäure

HDI: Hexamethylen-diisocyanat

TDI: Mischung aus 80% 2,4- und 20% 2,6-Diisocyanatotoluol

DMF: Dimethylformamid

DBTL: Dibutylzinndilaurat

Beispiel 1

[0107] 605,4 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure/Hexandiol und Neopentylglykol (OHZ = 56), 40,24 g DMPA und 117,4 g HDI wurden 2 Stunden 51 min bei 80°C in 120 g Aceton umgesetzt. Es wurde mit 750 g Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt 0,44%. Es wurde mit 30,4 g Triethylamin neutralisiert und mit 400 g Wasser verdünnt. Dann wurden 88 g des aus dem Beispiel A erhaltenen Copolymerisats aus n-Butylacrylat und Glycidylmethacrylat zugesetzt und mit 900 g Wasser weiterdispersiert.

[0108] Das Aceton wurde im Vakuum bei Temperaturen bis 42°C abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 38% eingestellt. Die Dispersion hat einen K-Wert in DMF von 71.

[0109] 200 g der wässrigen Dispersion wurde 0,2 g Jeffamin T 403 (6,2 meq/g total Amin) zugesetzt. Der K-Wert in DMF beträgt nach 4 Wochen immer noch 75 Eine bei Raumtemperatur verfilmte Probe ist nicht mehr in DMF löslich.

Beispiel 2

[0110] 696 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure/Butandiol 1,4 (OHZ = 46), 0,12 g DBTL und 34,17 g TDI wurde 60 min bei 65°C in 191 g Aceton umgesetzt. Dann wurden 33 g HDI zugesetzt und noch 48 min weiterreagiert. Es wurde mit 766 g Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt 0,55%. Es wurde mit 36,5 g einer 40%igen wässrigen Lösung eines Adduktes von Ethylendiamin an Na-Acrylat kettenverlängert. Nach 10 min wurde mit 200 g Wasser verdünnt und 86,4 g des Copolymers aus Beispiel A zugesetzt und mit 1000 g Wasser weiterdispersiert.

[0111] Das Aceton wurde im Vakuum bei Temperaturen bis 42°C abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 40% eingestellt. Die Dispersion hat einen K-Wert in DMF von 60.

[0112] 200 g der Dispersion wurden 1,8 g Jeffamin T 403 (6,2 meq/g total Amin) zugesetzt. Der K-Wert in DMF beträgt nach 4 Wochen immer noch 60. Eine bei Raumtemperatur verfilmte Probe wurde 30 Minuten lang auf 60°C erhitzt und ist nicht mehr in DMF löslich.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (I), aufgebaut aus

a) Diisocyanaten,

b) Diolen, von denen

b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

- d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
- e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,
- und ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf der Basis epoxidgruppenhaltiger (Meth)acrylate (f), sowie gegebenenfalls nichtfunktioneller Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als weitere Monomere (g) und gegebenenfalls mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen als zusätzliche Monomere (h).
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei als Diisocyanate (a) 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) sowie Bis(-4-isocyanatocyclohexyl)methan (HMDI) verwendet werden.
3. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei es sich bei den Diolen (b₁) um Polyesterdiole, Polyetherdiole oder Gemische daraus handelt.
4. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei als Diole (b₂) Diole mit 2 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden.
5. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Monomere (c) solche Verbindungen eingesetzt werden, welche ionische hydrophile Gruppen tragen.
6. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei es sich bei dem epoxidgruppenhaltigen Polymerisat (II) um ein Copolymerisat handelt, welches aus epoxidgruppenhaltigen (Meth)acrylaten (f) und aus nichtfunktionellen Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure (g) aufgebaut ist.
7. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei solche epoxidgruppenhaltige Polymerisate (II) verwendet werden, welche ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 g/mol bis 15000 g/mol aufweisen.
8. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei in der wässrigen Dispersion die Feststoffkomponenten, das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) in einem solchen Verhältnis vorliegen, daß 1 bis 99 Gew.-% des Feststoffgehalts auf das Polyurethan (I) und 1 bis 99 Gew.-% des Feststoffgehalts auf das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) entfallen.
9. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei diese wässrigen Dispersionen noch einen oder mehrere Vernetzer enthalten.
10. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 9, wobei als Vernetzer ein wasserlösliches Polyamin verwendet wird.
11. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen enthaltend ein Polyurethan (I), aufgebaut aus
- Diisocyanaten,
 - Diolen, von denen
 - 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
 - 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
 - von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
 - gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
 - gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,
- und ein epoxidgruppenhaltiges Polymerisat (II) auf der Basis epoxidgruppenhaltiger (Meth)acrylate (f), sowie gegebenenfalls nichtfunktioneller Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als weitere Monomere (g) und gegebenenfalls mit den Monomeren (f) und (g) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen als zusätzliche Monomere (h),
- dadurch gekennzeichnet, daß zunächst getrennt voneinander das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) jeweils durch Umsetzung der Monomere a), b), c), sowie gegebenenfalls d) und e) bzw. durch Polymerisation der Monomere f) sowie gegebenenfalls g) und h) hergestellt werden und anschließend das Polyurethan (I) und das epoxidgruppenhaltige Polymerisat (II) zusammen in Wasser bei Temperaturen von 1 bis 10000 dispergiert werden.
12. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit einer organischen Metallverbindung bei Temperaturen von 20 bis 180°C erfolgt.
13. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomere f) sowie gegebenenfalls g) und h) in Anwesenheit eines radikalischen Initiators bei Temperaturen von mehr als 100°C erfolgt.
14. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10 in Form eines Films auf diese Gegenstände auf trägt und die Dispersion trocknet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich der Film auf Temperaturen von 50 bis

DE 102 19 687 A 1

150°C erhitzt wird.

16. Verfahren zur Verklebung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10 in Form eines Films auf einem dieser Gegenstände oder auf beide aufträgt und ihn vor oder nach dem Trocknen des Films mit einem anderen Gegenstand zusammenfügt.

5

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich der Film vor und/oder nach der Verklebung auf Temperaturen von 50 bis 150°C erhitzt wird.

18. Verfahren zur Imprägnierung von Gegenständen aus Textil, Leder oder Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gegenstände mit der wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10 tränkt und anschließend trocknet.

10

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich die Gegenstände auf Temperaturen von 30 bis 150°C erwärmt werden.

20. Gegenstände, die mit der wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10 beschichtet, verklebt oder imprägniert sind.

21. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 als Beschichtung für Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz.

15

22. Dispersionsmischungen, enthaltend wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10 und Dispersionen mit epoxidreaktiven Gruppen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -